

《有机化学》一小时速成

来自 Xzonn 的小站

更新于 2020-11-13 13:14 · 渲染于 2021-01-11 14:43



1 合成路线设计的基本原则与方法

- 逆向合成分析法: 目标分子 \Rightarrow 中间体 \cdots 中间体 \Rightarrow 起始原料。
 - 主要手段: 官能团转换、碳架变化。
 - 合成子: 分析过程中得到的分子碎片。分为 d-合成子 (带负电荷)、a-合成子 (带正电荷)。
- 分析方法: 分子简化法、官能团的转换和消去、拆解。
 - 拆解:
 - 如一个分子有明显的对称性, 在考虑它的合成法时就应充分利用其对称性来简化合成方法。
 - 在 α -C 的位置上拆开。
 - 在共同碳原子处拆开。

2 常用的官能团转换

- 双键:
 - 与卤素加成: $>C=C< + X_2 \longrightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \\ X \quad X \end{array}$ 。反应机理: 环状鎓离子。
 - 与氢卤酸加成: $>C=C< + HX \longrightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \\ H \quad X \end{array}$ 。反应机理: 碳正离子机理。马尔科夫尼科夫规则。
 - 形成醇:
 - $R-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{BH_3^+} \begin{array}{c} OH \\ | \\ RCHCH_3 \end{array}$ 。反应机理: 碳正离子机理。马尔科夫尼科夫规则。
 - $R-CH=CH_2 \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} RCHCH_2OH$ 。反应机理: 四元环过渡态。反马尔科夫尼科夫规则。
- 三键:
 - 还原成烯:
 - $R-C\equiv C-R' \xrightarrow[Pd/BaSO_4]{H_2} \begin{array}{c} R \quad R' \\ | \quad | \\ C=C \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array}$ 。反应机理: 异相催化。顺式加成。
 - $R-C\equiv C-R' \xrightarrow[NH_3]{Na} \begin{array}{c} H \quad R' \\ | \quad | \\ C=C \\ | \quad | \\ R \quad H \end{array}$ 。反应机理: 氨合电子。反式加成。
 - 形成醛酮:
 - $R-C\equiv CH \xrightarrow{H_2O} RCOCH_3$ 。反应机理: 烯醇互变异构。
 - $R-C\equiv CH \xrightarrow[OH^-]{Hg^{2+}/B_2H_6} RCH_2CHO$ 。反应机理: 烯醇互变异构。
 - 端炔变非端炔:
 - $R-C\equiv C^-Na^+ + R'CH_2X \longrightarrow R-C\equiv C-CH_2R'$ 。反应机理: 亲核取代。
 - $R-C\equiv C^-Na^+ + R'_2C=O \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} R-C\equiv C-C-R'_2 \\ | \\ OH \end{array}$ 。反应机理: 亲核加成。
- 羟基:
 - 失水成烯: $\begin{array}{c} | \quad | \\ R-C-C-OH \\ | \quad | \end{array} \xrightarrow[\Delta]{H^+} RCH=C<$ 。反应机理: 碳正离子机理。扎依切夫规则。

。形成卤代烷:

- $\text{ROH} + \text{HX} \longrightarrow \text{RX}$ 。反应机理: 亲核取代。
- $\text{ROH} + \text{PX}_3 \longrightarrow \text{RX} + \text{H}_3\text{PO}_3$ 。反应机理: 亲核取代。
- $\text{ROH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{RCl} + \text{SO}_2 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ 。反应机理: 形成无机酸酯后亲核取代。

。氧化形成醛酮:

- $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{CrO}_3/\text{吡啶}} \text{RCHO}$ 。
- $\text{RCHOHR}' \xrightarrow{\text{CrO}_3/\text{吡啶}} \text{RCOR}'$ 。

• 羰基:

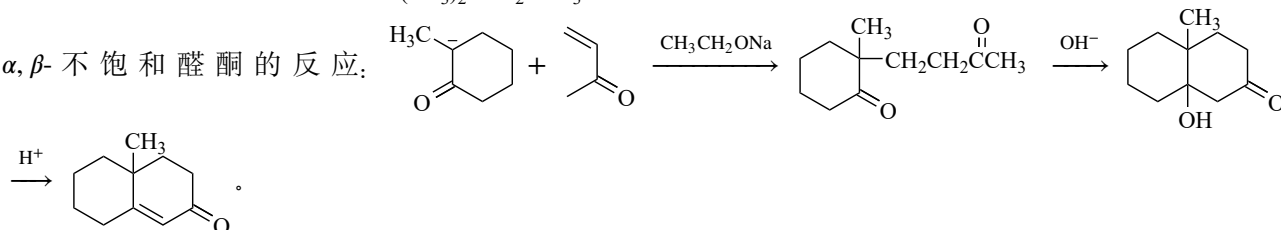
。与亲核试剂加成:

- 含碳亲核试剂: $\text{CN}^- \longrightarrow \alpha\text{-羟基酸}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+ \longrightarrow \alpha\text{-羟基炔}$ 、 $\text{RMgX} \longrightarrow \text{醇}$ 、含磷内鎓盐 \longrightarrow 烯烃。
- 含氮亲核试剂: $\text{NH}_2\text{R} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{亚胺}$ 、 $\text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{肟}$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{腙}$ 、 $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{羧基脒}$ 。
- 含氧亲核试剂: $\text{ROH} \longrightarrow \text{半缩醛(酮)}$ 、 缩醛(酮) 。
- 含硫亲核试剂: $\text{RSH} \longrightarrow \text{缩硫醛(酮)}$ 。

。羰基 $\alpha\text{-H}$ 的反应:

- 卤代反应: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}' + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{酸或碱}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}' + \text{HBr}$ 。
- 卤仿反应: $\text{RCOCH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{RCOONa} + \text{CHX}_3$ 。反应机理: $\alpha\text{-H}$ 卤代、加成-消除。
- 羟醛缩合: $2 \text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightleftharpoons{\text{酸或碱}} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。反应机理: 亲核加成。

。 α, β -不饱和醛酮的反应:



• 羧酸及其衍生物:

- 。羧酸及其衍生物的相互转换: (见图 1)
- 。酯缩合: 克莱森酯缩合, 混合酯缩合, 酮酯缩合。
- 。利用丙二酸二乙酯合成脂环化合物、酸、酮。

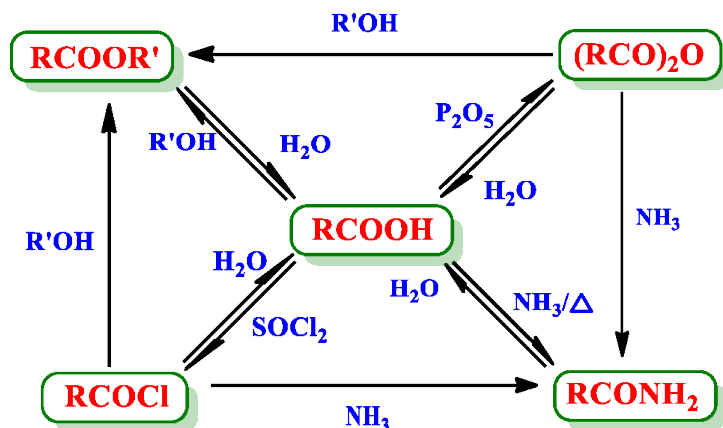
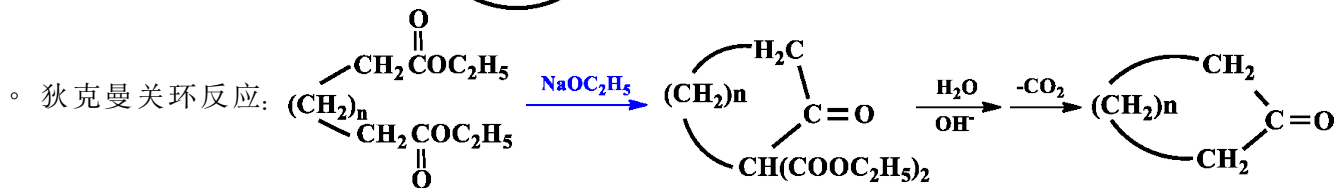
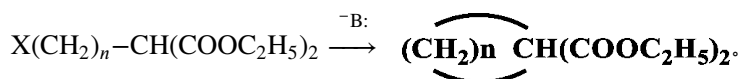


图 1 羧酸及其衍生物的相互转换

- 芳香族重氮盐: $\text{Ph-NH}_2 \xrightarrow[0 \sim 5^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{Ph-N}\equiv\text{NX}$ 。
 - $\text{S}_{\text{N}}1$ Ar 机理: 与 H_2O 、 KI 、 HS^- 、 SCN^- 。
 - 自由基机理: 与 CuCl 、 CuBr 、 CuCN 、 H_3PO_2 。其中 H_3PO_2 将 $-\text{NH}_2$ 还原为 $-\text{H}$ 。

3 碳架变化

- 碳链增长的反应:
 - 金属有机化合物:
 - 与卤代烷的偶联反应: $\text{RMgX} + \text{R}'\text{X} (\text{活泼}) \longrightarrow \text{R}'\text{X}$ 。
 - 与羰基的加成:
 - $\text{R-MgX} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{RCH}_2\text{OH}$ 。
 - $\text{R-MgX} + \text{R}'\text{CHO} \longrightarrow \text{R(R')CHOMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R(R')CHOH}$ 。
 - $\text{R-MgX} + \text{R}'\text{COR}'' \longrightarrow \text{R(R')(R')'}\text{OMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R(R')(R')'}\text{OH}$ 。
 - $\text{R-MgX} + \text{R}'\text{COOR}'' \longrightarrow \text{R}'\text{OR} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{R-MgX}} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R}_2(\text{R}')\text{COH}$ 。
 - $\text{R-MgX} + \text{R}'\text{COCl} \longrightarrow \text{R}'\text{COR} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{R-MgX}} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{R}_2(\text{R}')\text{COH}$ 。
 - 与氰基反应: $\text{R-MgX} + \text{R}'\text{CN} \longrightarrow \text{R(R')C}\equiv\text{NMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{RCOR}'$ 。
 - 与 CO_2 反应: $\text{R-MgX} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{RCOOMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{RCOOH}$ 。
 - 与环氧化合物的开环反应: $\text{R-MgX} + \triangle \longrightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OMgX} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。
 - 碳负离子: 炔烃、酮、酯、 β -二羰基化合物}的烷基化、酰基化反应。
 - 炔烃: (见上)
 - 羰基 α -C:
 - 烷基化: $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{—} + \text{RCH}_2\text{X} \longrightarrow \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{\text{CH}_2\text{R}}{\text{C}}}\text{—}$ 。
 - 酰基化: $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{—} + \text{RCOCl} \longrightarrow \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}$ 。
 - 缩合反应: 羟醛缩合、酯缩合、酮酯缩合。
 - 醛酮: $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{—} + \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—} \longrightarrow \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{—OH}$ 。
 - 迈可尔加成: $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{O} \xrightleftharpoons[\text{EtOH}]{\text{EtO}^-} (\text{CH}_3(\text{C}=\text{O}))_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 。
 - 维蒂希反应: $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array} + \text{Ph}_3\text{P}=\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_2}{\text{C}}} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3 \quad \text{R}_1 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{R}_4 \quad \text{R}_2 \end{array}$ 。
 - 芳环的烷基化和酰基化:
 - 烷基化: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{RCl} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{Ph-R} + \text{HCl}$ 。
 - 酰基化: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{RCOCl} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{R} + \text{HCl}$ 。
 - 形成碳环的反应:
 - 狄尔斯-阿尔德反应: $\text{Cyclopentadiene} + \text{Maleic anhydride} \rightleftharpoons \text{Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride}$ 。
 - 丙二酸酯与二卤代烷的烷基化反应: $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{^-\text{B:}} ^-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[n=2, 3, 4]{\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}}$



分子内羟醛缩合反应; Robinson 缩环反应: (见上)

缩短碳链的方法:

一元羧酸的脱羧反应:

一般的脱羧反应: $\text{A}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{\text{加热, 碱}} \text{A}-\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ 。A=COOH, CN, C=O, NO₂, CX₃, 乙烯基等。

α -C 与不饱和键相连时: 环状过渡态机理。 $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\Delta} \text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ 。

酸性很强的羧酸: 负离子机理。 $\text{Cl}_3\text{CCOOH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cl}_3\text{CCOO}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Cl}_3\text{C}^- + \text{CO}_2$ 。

汉斯狄克脱羧反应: $\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{AgNO}_3, \text{KOH}} \text{RCH}_2\text{COOAg} \xrightarrow{\text{Br}_2/\text{CCl}_4} \text{RCH}_2\text{Br}$ 。

柯齐脱羧反应: $\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{Pb}(\text{OAc})_4} \text{RCOOPb}(\text{OAc})_3 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6, \Delta]{\text{LiCl}} \text{RCl}$ 。

甲基酮的卤仿反应: $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + 4 \text{NaOH} + 3 \text{X}_2 \longrightarrow \text{RCOONa} + \text{CHX}_3$ 。反应机理: 加成消除机理。

霍夫曼降解反应: $\text{RCONH}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{NaBr}$ 。

库尔提斯重排反应: $\text{RCOCl} + \text{NaN}_3 \longrightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{N}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{RN}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2$ 。

施密特重排反应: $\text{RCOOH} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow{\Delta} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{-\text{N}_2} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ 。

烯、炔、酮、芳烃侧链的氧化: $>\text{C}=\text{C}< \xrightarrow[\text{O}_3]{\text{C}_6\text{H}_6 \sim 50^\circ\text{C}} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Zn, HOAc}} >\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{C}<$ 。

酯的高温裂解: $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{R}' \xrightarrow[400 \sim 500^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}} \text{RCOOH} + \text{CH}_2=\text{CHR}'$ 。

4 有机合成常用策略

在所需位置引入官能基: 直接引入、官能基之间相互转换。

消去不必要的基团:

酮羰基还原为亚甲基: $\text{RCOR}' \xrightarrow[\text{或 } \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{OH}^-/(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]{\text{Zn-Hg/HCl}} \text{RCH}_2\text{R}'$ 。

双键、三键还原为单键: $>\text{C}=\text{C}<, -\text{C}\equiv\text{C}- \xrightarrow[\text{H}_2, \text{Pt/Pd/Ni}]{\text{H}_2, \text{Pt/Pd/Ni}} >\text{CH}-\text{CH}<$ 。

官能基保护:

醇羟基、羰基的保护: 形成缩醛(酮)。

酚羟基、酚氨基的保护: 酰基化。

封闭某些反应位置: 苯的磺基化保护对位。

利用反应的选择性:

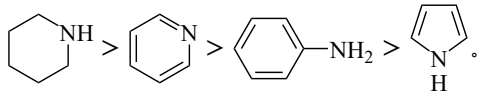
羧酸衍生物与金属有机化合物的反应活性不同: 有机铜锂试剂与酰卤反应生成酮, 与醛酮反应较慢, 与其他衍生物不反应。

还原剂的选择性: H₂/Pt 可加成孤立碳碳双键, LiAlH₄ 不可加成孤立碳碳双键。

5 有机反应的规则

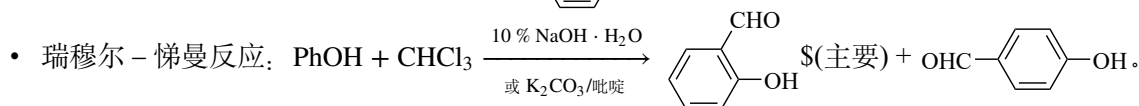
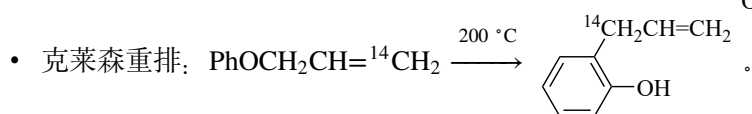
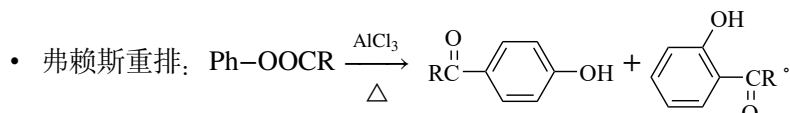
- 马尔科夫尼科夫规则：H 原子加在含 H 较多的 C 上，X 原子加在含 H 较少的 C 上。
- 扎伊采夫规则：醇脱水或卤代烷脱卤化氢时，生成的产物中双键主要位于烷基取代基较多的位置。
- 顺反规则：醇脱水生成的烯烃有顺反异构体时，主要生成反式产物。
- 霍夫曼规则：四级铵碱加热分解生成烯烃时，生成的产物中双键主要位于烷基取代基较少的位置。

6 活性、稳定性比较

- 碳正离子： $3^\circ\text{C} > 2^\circ\text{C} > 1^\circ\text{C}$ 。
 - 有利于正电荷分散的给电子因素使碳正离子稳定。
 - 3°C 相邻的烷基有给电子效应，且 C^+ 的 p 电子与相邻的 C-H 键形成 $\sigma\text{-p}$ 超共轭。
 - 苯甲型、烯丙型 C^+ 的 p 电子与 π 键形成 $\text{p}-\pi$ 共轭。
- 碳负离子： $1^\circ\text{C} > 2^\circ\text{C} > 3^\circ\text{C}$ 。
 - 有利于负电荷分散的吸电子因素使碳负离子稳定。
- N 的碱性：
 -  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 。
 - 吡咯 N 缺电子，碱性弱，有弱酸性；芳环富电子，与苯胺类似，亲电取代容易，邻位定位效应。
 - 吡啶 N 富电子，与三级胺类似，碱性强，易氧化；芳环缺电子，与硝基苯类似，亲电取代困难、间位定位效应、亲核取代容易。
 - 芳香胺苯环邻对位上有给电子取代基时使碱性增强，间位有给电子取代基时使碱性减弱。苯环上有吸电子取代基时碱性减弱。
- $\alpha\text{-H}$ 的酸性：酰卤 > 酸酐 > 羧酸 > 酯 > 胺。
 - 从左到右羰基的活性减小，W 的离去能力减小。

7 比较特殊的反应

- 氯甲基化反应： $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCHO} + \text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\text{ZnCl}_2, 60^\circ\text{C}} \text{Ph-CH}_2\text{Cl}$ 。
- 加特曼-科赫反应： $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3-\text{CuCl}} \text{Ph-CHO}$ 。
- 卢卡斯试剂： $\text{ROH} + \text{HCl}(\text{浓}) + \text{ZnCl}_2(\text{无水}) \longrightarrow \text{RCl} \downarrow$ 。 $\text{PhCH}_2\text{OH} > 3^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 1^\circ\text{ROH}$ 。
- 邻二醇被高碘酸 (H_5IO_6) 氧化： $\text{RCH(OH)-CR}_2(\text{OH}) \xrightarrow{\text{H}_5\text{IO}_6} \text{RCHO} + \text{R}_2(\text{C=O})$ 。 α -羟基酮被氧化成酮(醛)和酸。



- 科尔贝-施密特反应：

- $\text{PhONa} + \text{CO}_2 \xrightarrow[0.5 \text{ MPa}]{125 \sim 150^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})$
- $\text{PhOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow[0.5 \text{ MPa}]{200 \sim 250^\circ\text{C}} \text{KO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} + \text{HCOOK}$
- 维蒂希反应: $\text{R}_3\text{C}=\text{O} + \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2) \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{R}_3\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$
- 卤仿反应: $\text{RCOCH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{RCOONa} + \text{CHX}_3$
- 安息香缩合: $2 \text{ Ph}-\text{CHO} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}_2\text{O}]{\text{CN}^-} \text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{OH})-\text{Ph}$
- 醛酮还原成亚甲基:
 - 克莱门森还原: $\xrightarrow{\text{Zn-Hg, 浓HCl}}$, 酸性条件下还原。
 - 沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙还原: $\xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{NH}_2-\text{NH}_2, \Delta}$, 碱性条件下还原。
 - 缩硫醇氢解: $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}} \xrightarrow[\text{H}_2/\text{Ni}]{(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}, \Delta}$, 中性条件下还原。
- 氧化醛的试剂:
 - 托伦斯试剂 (银氨溶液): 甲醛、脂肪醛、芳香醛都反应。
 - 斐林试剂: 甲醛、脂肪醛反应, 芳香醛不反应。
 - 本内迪克特试剂: 脂肪醛反应, 甲醛、芳香醛不反应。
- 坎尼扎罗反应: $\text{Ph}-\text{CHO} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCOONa}$
- 迈克尔加成: $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{O} \xrightleftharpoons[\text{EtOH}]{\text{EtO}^-} (\text{CH}_3(\text{C}=\text{O}))_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- 罗宾逊成环反应: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{OH}^-} \text{intermediate} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{product}$
- 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应: $\text{RCH}_2\text{COOH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{PBr}_3} \text{RCHBrCOOH}$
- 汉斯狄克脱羧反应: $\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{AgNO}_3, \text{KOH}} \text{RCH}_2\text{COOAg} \xrightarrow[\text{Br}_2/\text{CCl}_4]{-\text{HBr}} \text{RCH}_2\text{Br}$
- 柯齐脱羧反应: $\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{Pb}(\text{OAc})_4} \text{RCOOPb}(\text{OAc})_3 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6, \Delta]{\text{LiCl}} \text{RCl}$
- 酯的高温裂解: $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{R}' \xrightarrow{400 \sim 500^\circ\text{C}} \text{RCOOH} + \text{CH}_2=\text{CHR}'$
- 霍夫曼降解反应: $\text{RCONH}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NaBr}$
- 盖布瑞尔伯胺合成反应: $\text{Phthalimide} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{KOH}} \text{Potassium salt} \xrightarrow[\text{THF或DMF}]{\text{RX}} \text{N-alkyl phthalimide} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O或ROH}]{\text{H}^+ \text{或 } \text{OH}^-} \text{Phthalic acid} + \text{RNH}_2$
- 柯普消除反应: $\text{Quaternary ammonium salt} \xrightarrow{\Delta} \text{Alkene} + \text{R}_2\text{N}-\text{OH}$
- 霍夫曼消除: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{OH}^- \xrightarrow{100 \sim 200^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$
- 库尔提斯重排反应: $\text{RCOCl} + \text{NaN}_3 \longrightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{N}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{RN}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2$
- 施密特重排反应: $\text{RCOOH} + \text{HN}_3 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6 \sim 50^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\Delta, -\text{N}_2} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$

除非另有声明，本网站采用“知识共享署名-非商业性使用-相同方式共享 4.0 国际许可协议”进行许可。



© 2017 - 2021 来自 Xzonn 的小站 · 关于本站 · RSS · 源代码